

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004014

International filing date: 02 March 2005 (02.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-084836
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

02.3.2005

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 3月23日
Date of Application:

出願番号 特願2004-084836
Application Number:

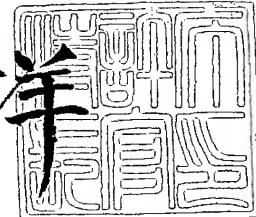
[ST. 10/C] : [JP2004-084836]

出願人 宇部興産株式会社
Applicant(s):

2005年 2月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 MSP0403-01
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08K 3/22
C08G 73/10

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場内

【氏名】 橋本 雅文

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場内

【氏名】 上木戸 健

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場内

【氏名】 西野 敏之

【発明者】
【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社
宇部ケミカル工場内

【氏名】 阿武 俊彦

【特許出願人】
【識別番号】 000000206
【氏名又は名称】 宇部興産株式会社
【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012254
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

高剛性および低線膨張係数のポリイミド（A）のコア層の少なくとも片面に耐熱性表面処理剤および高耐熱性で非結晶性のポリイミド（B）を与えるポリイミド前駆体を含む塗布層を加熱して形成された薄層を有する接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 2】

ポリイミド（A）が、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とP-フェニレンジアミンあるいはP-フェニレンジアミンと4, 4-ジアミノジフェニルエーテルとから、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびピロメリット酸二無水物とP-フェニレンジアミンあるいはP-フェニレンジアミンと4, 4-ジアミノジフェニルエーテルとから、あるいはピロメリット酸二無水物とP-フェニレンジアミンおよび4, 4-ジアミノジフェニルエーテルとから得られるものである請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 3】

ポリイミド（A）が、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とP-フェニレンジアミンとを主成分（合計100モル%中の50モル%以上）として得られるものである請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 4】

ポリイミド（B）が、2, 3, 3', 4 = ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3', - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、あるいはナフタレンテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つである芳香族テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミンとから得られるものである請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 5】

ポリイミド（B）が、芳香族ジアミンとしてP-フェニレンジアミンあるいは4, 4-ジアミノジフェニルエーテルである芳香族ジアミンから得られるものである請求項3に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 6】

耐熱性表面処理剤が、アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物あるいはチタネート化合物である請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 7】

ポリイミド（A）のコア層が、10～35μmの厚さである請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 8】

ポリイミド（B）の薄層が、0.05～1μmの厚さである請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 9】

ポリイミドフィルムが、全体として引張弾性率（MD）が6GPa以上、12GPa以下で、線膨張係数（50～200°C）が $10 \sim 30 \times 10^{-6}$ cm/cm/°Cである請求項1に記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 10】

高剛性および低線膨張係数のポリイミド（A）のコア層を与えるポリイミド前駆体の溶液から得られる自己支持性フィルムの少なくとも片面に耐熱性表面処理剤および高耐熱性で非結晶性のポリイミド（B）の薄層を与えるポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を塗布して得られる多層の自己支持性フィルムを加熱、乾燥してイミド化を完了する接着性の改良されたポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 11】

請求項10に記載の製造方法によって得られる接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【請求項 12】

請求項 1～9、あるいは 11 のいずれかに記載の接着性の改良されたポリイミドフィルム
に接着剤を介して金属箔が積層されてなるフレキシブル金属箔積層体。

【書類名】明細書

【発明の名称】接着性の改良されたポリイミドフィルム、その製造方法および積層体

【技術分野】

【0001】

この発明は、電気・電子デバイス分野、半導体分野等の分野で、電気・電子材料として有用であり、接着剤層を介して金属箔と積層して得られる積層体の剥離強度が実用上充分であり、かつ力学的特性に優れる接着性の改良されたポリイミドフィルム、その製造方法および積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、ポリイミドは耐熱性、寸法安定性、力学特性、電気的性質、耐環境特性、難燃性などの各種物性に優れ、しかも柔軟性を有しているため、半導体集積回路を実装する際に用いられる、フレキシブルプリント基板やテープ・オートメイティド・ボンディング用基板として広く用いられている。これらの分野においては、ポリイミドフィルムは接着剤によって銅箔などの金属箔と積層した積層体の絶縁支持体として使用される。近年、電気・電子デバイス分野、半導体分野等の分野における高機能化の要求に伴い、ポリイミドフィルムの薄肉化が求められている。

【0003】

ポリイミドフィルムは、高剛性で低線膨張係数であるものほど加工時のハンドリング性が高く、金属層と積層した積層体の寸法精度が高くなり好ましいが、反面に接着性が劣り積層体の剥離強度が小さくなり得られる製品の信頼性を損ねる。この傾向はポリイミドフィルムの厚みが小さいほど顕著になる。

【0004】

従来、ポリイミドフィルムの接着性を改良するため、種々の提案がなされた。例えば、表面を放電処理したポリイミドフィルムを用いると、接着剤によって銅箔と積層したあるいは直接金属層を積層した積層体の剥離強度が改良されることが知られている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9、特許文献10）。

【0005】

また、ポリイミドフィルムの表面を表面処理剤で処理したポリイミドフィルムを用いると、接着剤によって銅箔と積層したあるいは直接金属層を積層した積層体の剥離強度が改良されることが知られている（特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15）。

【0006】

さらに、ポリイミドフィルムに他の熱可塑性ポリマー、例えば熱可塑性ポリイミド薄層を積層した多層ポリイミドフィルムを用いると、接着剤によって銅箔と積層した積層したあるいは直接金属層を積層した積層体の剥離強度が改良されることが知られている（特許文献16、特許文献17、特許文献18）。

【0007】

しかし、これらの表面改質ポリイミドフィルムでは積層体とした場合の剥離強度が不十分であるとか、生産性に劣るだけではなく、大型化が困難であり、商業規模での実施が難しい。

このため、近年、ポリイミドフィルムに熱可塑性ポリイミド薄層を積層した後さらに表面処理剤で処理する方法（特許文献19）や、ポリイミドフィルムの表面をプラズマ放電処理した後さらに表面処理剤で処理する方法（特許文献20）が提案された。

【0008】

【特許文献1】特開昭63-61030号公報

【特許文献2】特開平2-53932号公報

【特許文献3】特開平2-134241号公報

【特許文献4】特開平3-56541号公報

【特許文献5】特開平5-1160号公報
 【特許文献6】特開平5-78505号公報
 【特許文献7】特開平5-152378号公報
 【特許文献8】特開平5-222219号公報
 【特許文献9】特開平5-279497号公報
 【特許文献10】特開平10-12779号公報
 【特許文献11】特開昭63-68641号公報
 【特許文献12】特開昭63-99282号公報
 【特許文献13】特公平6-2828号公報
 【特許文献14】特開平9-48864号公報
 【特許文献15】特開平11-29852号公報
 【特許文献16】特開昭63-218349号公報
 【特許文献17】特開平6-210794号公報
 【特許文献18】特開2003-251773号公報
 【特許文献19】特開2000-239423号公報
 【特許文献20】特開平11-29852号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記ポリイミドフィルムは、必ずしも積層体、特に接着剤によって銅箔などの金属箔と積層した積層体の剥離強度が充分ではなく、また、ポリイミドフィルム以外の有機材料においてはその機械的性質（引張弾性率）あるいは熱的性質（線膨張係数）が充分ではないという問題があり、改良が望まれている。

従って、この発明の目的は、接着剤によって金属箔と積層した積層体の剥離強度が実用的なレベル以上で大きく、フィルム全体として充分な機械的性質（引張弾性率）および熱的性質（線膨張係数）を有するポリイミドフィルム、その製造方法および積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この発明は、高剛性および低線膨張係数のポリイミド（A）のコア層の少なくとも片面に耐熱性表面処理剤および非結晶性のポリイミド（B）を与えるポリイミド前駆体を含む塗布層を加熱して形成された薄層を有する接着性の改良されたポリイミドフィルムに関する。

【0011】

また、この発明は、高剛性および低線膨張係数のポリイミド（A）のコア層を与えるポリイミド前駆体の溶液から得られる自己支持性フィルムの少なくとも片面に耐熱性表面処理剤および非結晶性のポリイミド（B）の薄層を与えるポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を塗布して得られる多層の自己支持性フィルムを加熱、乾燥してイミド化を完了する接着性の改良されたポリイミドフィルムの製造方法に関する。

また、この発明は、前記の製造方法によって得られる接着性の改良されたポリイミドフィルムに関する。

さらに、この発明は、前記の接着性の改良されたポリイミドフィルムに接着剤を介して金属箔が積層されてなるフレキシブル金属箔積層体に関する。

【発明の効果】

【0012】

この発明によれば、ポリイミドフィルムの優れた特性を保持したまま接着剤との接着性が改良されたポリイミドフィルムが得られる。

また、この発明によれば、前記の前記ポリイミドフィルムを容易に得ることができる。

さらに、この発明によれば、充分な剥離強度を有する積層体が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

- 1) ポリイミド（A）が、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とP-フェニレンジアミンあるいはP-フェニレンジアミンと4, 4-ジアミノジフェニルエーテルとから、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびピロメリット酸二無水物とP-フェニレンジアミンあるいはP-フェニレンジアミンと4, 4-ジアミノジフェニルエーテルとから、あるいはピロメリット酸二無水物とP-フェニレンジアミンおよび4, 4-ジアミノジフェニルエーテルとから得られるものである前記の接着性の改良されたポリイミドフィルム。
- 2) ポリイミド（A）が、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とP-フェニレンジアミンとを主成分（合計100モル%中の50モル%以上）として得られるものである前記の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【0014】

- 3) ポリイミド（B）が、2, 3, 3', 4 = ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（2, 3-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、あるいはナフタレンテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つである芳香族テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミンとから得られるものである前記の接着性の改良されたポリイミドフィルム。
- 4) ポリイミド（B）が、芳香族ジアミンとしてP-フェニレンジアミンあるいは4, 4-ジアミノジフェニルエーテルである芳香族ジアミンから得られるものである前記の接着性の改良されたポリイミドフィルム。
- 5) 耐熱性表面処理剤が、アミノシラン化合物、エポキシシラン化合物あるいはチタネート化合物である前記の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【0015】

- 6) ポリイミド（A）のコア層が、10～35μmの厚さである前記の接着性の改良されたポリイミドフィルム。
- 7) ポリイミド（B）の薄層が、0.05～1μmの厚さである前記の接着性の改良されたポリイミドフィルム。
- 8) ポリイミドフィルムが、全体として引張弾性率（MD）が6GPa以上、12GPa以下で、線膨張係数（50～200°C）が $10 \sim 30 \times 10^{-6}$ cm/cm/°Cである前記の接着性の改良されたポリイミドフィルム。

【0016】

この発明の方法においては、高剛性および低線膨張係数のポリイミド（A）のコア層を与えるポリイミド前駆体の溶液から得られる自己支持性フィルムの少なくとも片面に耐熱性表面処理剤および非結晶性のポリイミド（B）の薄層を与えるポリイミド前駆体の有機性表面処理剤および非結晶性のポリイミド（B）の薄層を加熱、乾燥してイミド化を完了溶媒溶液を塗布して得られる多層の自己支持性フィルムを加熱、乾燥してイミド化を完了することが必要であり、これによって接着剤によって金属箔と積層した積層体の剥離強度が実用的なレベル以上で大きく、フィルム全体として充分な機械的性質（引張弾性率）および熱的性質（線膨張係数）を有する接着性の改良されたポリイミドフィルムを得ることができる。

【0017】

前記のポリイミド（A）のコア層を与える前駆体溶液の自己支持性フィルムは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分を、実質的に等モル使用し、有機極性溶媒中で重合することにより得られる芳香族ポリアミック酸溶液を基板上に流延し、加熱して得られる。

【0018】

前記のポリイミド（A）を与える芳香族テトラカルボン酸としては、高剛性および低線膨張係数、すなわち引張弾性率（MD）が6GPa以上、好適には12GPa以下で、線膨張係数（50～200°C）が $5 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ cm/cm/°Cであるポリ

イミドフィルムを与えるものであれば特に制限はなく種々の芳香族テトラカルボン酸が使用できる。好適には3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸、あるいはピロメリット酸、その酸二無水物またはその酸エステルを挙げることができる。ポリイミドフィルムの物性を損なわない限り、他の芳香族テトラカルボン酸二無水物を併用することができる。

【0019】

前記のポリイミド（A）を与える芳香族ジアミンとしては、高剛性および低線膨張係数、すなわち引張弾性率（MD）が6 GPa以上、好適には12 GPa以下で、線膨張係数（50～200°C）が $5 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ cm/cm/°Cであるポリイミドフィルムを与えるものであれば特に制限はなく種々の芳香族ジアミンが使用できる。好適には4, 4' -ジアミノベンゼン（p-フェニレンジアミン）、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテルを挙げることができる。ポリイミドフィルムの物性を損なわない限り、他のジアミンを併用することができる。

【0020】

前記有機極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルスルホルアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン類を挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

【0021】

前記の重合反応を実施するに際して、有機極性溶媒中の全モノマーの濃度は5～40質量%、好ましくは6～35質量%、特に好ましくは10～30質量%である。

前記の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との重合反応は、例えば、それぞれを実質的に等モルにて混合し、反応温度100°C以下、好ましくは80°C以下にて約0.2～60時間の反応を行わせることにより実施して、ポリアミック酸（ポリイミド前駆体）溶液を得ることができる。

【0022】

前記のポリアミック酸溶液は、30°Cで測定した回転粘度が、約0.1～50000ポイズ、特に0.5～30000ポイズ、さらに好ましくは1～20000ポイズ程度のものであることが、このポリアミック酸溶液を取り扱う作業性の面から好ましい。したがって、前記の重合反応は、生成するポリアミック酸が上記のような粘度を示す程度にまで実施することが望ましい。

【0023】

前記のポリアミック酸のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分（ポリマー）濃度に対して0.01～1%の範囲で添加することができる。また、イミド化促進の目的で、ドープ液中に塩基性有機化合物を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、イソキノリン、置換ピリジンなどをポリアミック酸に対して0.05～10質量%、特に0.1～2質量%の割合で使用することができる。これらは比較的低温でポリイミドフィルムを形成するため、イミド化が不十分となることを避けるために使用することができる。また、接着強度の安定化の目的で、熱圧着性ポリイミド原料ドープに有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物または有機錫化合物を添加してもよい。例えば水酸化アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナートなどをポリアミック酸に対してアルミニウム金属として1ppm以上、特に1～1000ppmの割合で添加することができる。

【0024】

前記のポリイミド（A）の前駆体溶液の自己支持性フィルムを製造する際に、例えば、まず前述の芳香族ポリアミック酸の溶液を、適当な支持体（例えば、金属、セラミック）

ラスチック製のロール、または金属ベルト、あるいは金属薄膜テープが供給されつつあるロールまたはベルト) の表面上に流延して、約 10~2000 μm 、特に 20~1000 μm 程度の均一な厚さのポリアミック酸溶液を膜状態に形成する。次いで熱風、赤外線等の熱源を利用して 50~210 °C、特に 60~200 °C に加熱して、溶剤を徐々に除去することにより、自己支持性になるまで前乾燥を行い、該支持体より自己支持性フィルムを剥離する。

【0025】

前記の剥離された自己支持性フィルムは、その加熱減量が 20~40 質量% の範囲にあることが好ましく、イミド化率が 8~40% の範囲にあることが好まし。イミド化率が高過ぎるとポリイミド (B) 薄層との接着強度が弱く剥離が生じることがある。一方、イミド化率が少な過ぎるとポリイミド (B) の薄層を与えるポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を塗布後、あるいは乾燥後、あるいはポリイミド化後にポリイミドフィルムに発泡、亀裂、クレーズ、クラック、ひびワレなどの発生が観察されることやポリイミドフィルムの力学的性質が悪化することがある。

【0026】

なお、上記の自己支持性フィルムの加熱減量とは、測定対象のフィルムを 420 °C で 20 分間乾燥し、乾燥前の重量 W1 と乾燥後の重量 W2 とから次式によって求めた値である。

$$\text{加熱減量 (質量\%)} = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

また、上記の自己支持性フィルムのイミド化率は、特開平 9-316199 記載のカルフィッシャー水分計を用いる手法で求めることができる。

なお、前記の自己支持性フィルムには、必要であれば、内部または表面層に微細な無機あるいは有機の添加剤が配合されていても良い。無機の添加剤としては、粒子状あるいは偏平状の無機フィラーを挙げることができる。その使用量および形状 (大きさ、アスペクト比) については、使用目的に応じて選択することが好ましい。

【0027】

この発明の方法においては、前記のポリイミド (A) のコア層を与えるポリイミド前駆体の溶液から得られる自己支持性フィルムの少なくとも片面に、耐熱性表面処理剤および非結晶性のポリイミド (B) の薄層を与えるポリイミド前駆体の有機溶媒溶液を塗布して、多層の自己支持性フィルムとする。

【0028】

前記の耐熱性表面処理剤としては、アミノシラン系、エポキシシラン系あるいはチタネート系の表面処理剤を挙げることができる。アミノシラン系表面処理剤としては γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β - (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- (アミノカルボニル) - γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- [β - (フェニルアミノ) -エチル] - γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -フェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどの化合物、エポキシシラン系表面処理剤としては β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) -エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシリドキシプロピルトリメトキシシランなどの化合物、チタネート系表面処理剤としてはイソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネートなどの化合物が挙げられる。

【0029】

この発明においては、前記の耐熱性表面処理剤と非結晶性のポリイミド (B) の薄層を与えるポリイミド前駆体とを組み合わせることが必要である。耐熱性表面処理剤および高耐熱性で非結晶性のポリイミド (B) の薄層を与えるポリイミド前駆体のいずれかを単独で用いても得られるポリイミドフィルムは接着性が実用的なレベルまで改善されず、特に厚みが 40 μm 以下の薄層フィルムでは接着性が低く実用的ではない。

【0030】

前記の非結晶性のポリイミド (B) の薄層を与えるポリイミド前駆体におけるテトラカル

ポン酸成分としては、非結晶性ポリイミドを与えるテトラカルボン酸二無水物であれば特に制限はなく、好適には2, 3, 3', 4=ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物およびビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、あるいはナフタレンテトラカルボン酸二無水物の少なくとも1つである芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

前記の非結晶性とは、結晶化度が5%以下、好適には2%以下、その中でも特に0%であるものをいう。

【0031】

前記の高耐熱性で非結晶性のポリイミド(B)の薄層を与えるポリイミド前駆体におけるジアミンとしては、ガラス転移温度が300℃以上であるか300℃未満の温度では観測されない耐熱性を有するポリイミドを与えるテトラカルボン酸二無水物であれば特に制限はなく、好適にはP-フェニレンジアミンあるいは4, 4-ジアミノジフェニルエーテルである芳香族ジアミンが挙げられる。

【0032】

前記の耐熱性表面処理剤および高耐熱性で非結晶性のポリイミド(B)の薄層を与えるポリイミド前駆体の有機溶媒溶液は、前記の有機溶媒中の全モノマーの濃度が1~15質量%、特に2~8質量%となる割合で、有機溶媒中で前記の芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分との重合反応を、例えば、それぞれを実質的に等モルにて混合し、反応温度100℃以下、好ましくは80℃以下にて約0.2~60時間の反応を行わせることにより実施することによって得ることができる。

【0033】

前記のポリアミック(ポリイミド前駆体)酸溶液は、30℃で測定した回転粘度が、約0.1~5000ポイズ、特に0.5~2000ポイズ、さらに好ましくは1~2000ポイズ程度のものであることが、このポリアミック酸溶液を取り扱う作業性の面から好ましい。したがって、前記の重合反応は、生成するポリアミック酸が上記のような粘度を示す程度にまで実施することが望ましい。

この発明における前記の非結晶性のポリイミド(B)の薄層を与えるポリイミド前駆体の有機溶媒溶液は、前記の耐熱性表面処理剤をポリイミド前駆体に対して1~15質量%、特に2~8質量%となる割合で加えることによって得られる。

【0034】

この発明において、前記自己支持性芳香族ポリイミド前駆体フィルムの少なくとも片面の表面(必要であれば両面)に、上記の方法により得られたゾル溶液を、グラビアコート法、スピンドルコート法、シルクスクリーン法、ディップコート法、スプレーコート法、バーレルコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法などの公知の塗布方法で均一に塗布することができる。

【0035】

前記のようにして調製した塗布物(積層体)を、ピンテンター、クリップ、金属などで固定して、加熱硬化させることができが好ましい。この加熱処理は、まず200℃~300℃で1分~60分間第一次加熱処理した後に、300℃~370℃の温度で1分~60分間第二次加熱処理し、そして最高加熱温度370℃~550℃の温度で1分~30分間第三次加熱処理することが望ましい。加熱処理はこのように段階的に行なうことが好ましい。また第一次加熱温度が200℃よりも低い場合は、金属酸化物形成時に生じる水によりポリイミドが加水分解されて、力学的性質が低下したり、フィルムにひび割れが生じることがある。上記加熱処理は、熱風炉、赤外線加熱炉などの公知の種々の装置を使用して行なうことができる。

【0036】

この発明の多層ポリイミドフィルムは、高剛性および低線膨張係数のポリイミド(A)のコア層の少なくとも片面に耐熱性表面処理剤および高耐熱性で非結晶性のポリイミド(B)を与えるポリイミド前駆体を含む塗布層を加熱して形成された薄層を有し、好適には5

）ポリイミド（A）のコア層が、10～35 μmの厚さで、ポリイミド（B）の薄層が、0.05～1 μmの厚さである接着性の改良されたポリイミドフィルムである。前記のポリイミドフィルムは、好適には全体として引張弾性率（MD）が6 GPa以上12 GPa以下で、特に7 GPa以上12 GPa以下で、線膨張係数（50～200 °C）が $5 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$ cm/cm/°Cである。

【0037】

この発明の多層ポリイミドフィルムは、ラミネート法フレキシブル金属箔積層体やスパッタ法金属張り積層体等のベースフィルム用、あるいは金属蒸着フィルムのベースフィルム用として、特にフレキシブル金属箔積層体のベースフィルム用に好適に使用することができる。

前記の金属箔積層体を製造する方法としては、公知の方法、例えば「プリント回路技術便覧」（日刊工業新聞社、1993年）等に記載の方法が好適に適用される。

[0 0 3 8]

この発明のポリイミドフィルムは、そのままあるいは必要であれば薄層面を、コロナ放電処理、低温プラズマ放電処理あるいは常圧プラズマ放電処理した後、接着剤を介して金属箔と積層して積層体を得ることができる。

【0.039】

前記の接着剤としては、熱硬化性でも熱可塑性でもよく、例えばエポキシ樹脂、NBR-フェノール系樹脂、フェノール-アラル系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、エポキシ-フェノール系樹脂、エポキシ-ナイロン系樹脂、エポキシ-ポリエステル系樹脂、エポキシ-アクリル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド-エポキシ-フェノール系樹脂、ポリイミド系樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド-エポキシ樹脂、ポリイミド-シロキサン-エポキシ樹脂などの熱硬化性接着剤、またはポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系接着剤、ポリイミド-シロキサン系接着剤などの熱可塑性接着剤が挙げられる。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 & 0 \end{bmatrix}$$

前記の接着剤として、ポリアミドーエポキシーフェノール系樹脂、ポリイミドシロキサンエポキシ樹脂系、アクリル系樹脂の熱硬化性接着剤、ポリイミド系樹脂、ポリイミドシロキサンエポキシ樹脂系の熱可塑性接着剤が好適である。

前記の接着剤は、150℃の弾性率(MD、TD)が10 MPa～1 GPa、25～150℃における線膨張係数が50～300 ppm/℃、ヘイズが10以下であるものが好適である。また、前記のポリアミドーエポキシーフェノール系樹脂におけるポリアミドは酸価が0以上、特に3以上で、炭素数が36以上のジカルボン酸(ダイマー酸)を酸成分として含むものが好適である。

[0 0 4 1]

この発明の積層体は、例えば、前記の接着剤の溶液をこの発明のポリイミドフィルムの薄層面上に塗布し、その塗布層を80-200℃程度の温度で20秒-100分間乾燥することによって、溶媒が1重量%以下にまで、好ましくは溶媒残存率が0.5重量%以下にまで実質的に除去された接着剤の薄膜（厚さ約1-20μmのドライフィルム又はシート）を形成して、あるいは接着剤の溶液を芳香族ポリエステル、ポリオレフィンなどの樹脂）を形成して、転写先用のこの発明のポリイミドフィルム上に塗布・乾燥して接着剤の薄膜層を形成し、転写先用のこの発明のポリイミドフィルムの薄層面とを重ね合わせて接着剤の薄膜層を転写して、圧延銅箔、電解銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔、好適には圧延銅箔あるいは電解銅箔などの金属箔との積体板（シート）を、熱硬化性接着剤の場合は例えば、80-200℃、特に100-180℃の温度で加圧（0.2-50kg/cm²）下にラミネート（張り合わせ）した後、150-250℃の範囲内の温度で1-24時間加熱することによって加熱硬化して、熱可塑性接着剤の場合は例えば、接着剤の軟化温度以上350℃以下の温度で加圧（0.2-100kg/cm²）下にラミネート（張り合わせ）して、積層体を容易に連続的に製造することができる。

[0 0 4 2]

前記の方法により、好適には、銅箔などの金属箔と積層した積層体が800N/m以上の

剥離強度を有し、ポリイミド層全体として良好な機械的性質（引張弾性率）および熱的性質（線膨張係数）を有する積層体を得ることができる。
この明細書において、剥離強度はポリイミドフィルムと電解銅箔（35 μm）とを接着剤を介して積層して得た積層体について、T剥離試験（引張速度：50 mm/分）を行って測定した値をいう。

また、引張弾性率はASTM D882に従って測定したものである。
線膨張係数（MD、TDの平均値、50～200°C）は300°Cで30分間加熱して応力緩和したサンプルをTMA装置（引張モード、2 g荷重、試料長10 mm、20°C/分）で測定したものである。

結晶化度は、結晶化度を測定するためにポリイミドフィルム（厚み25 μm）について広角X線回折法によって測定したX線回折スペクトルを得、このX線回折スペクトルについて、ルーランド法による解析で求めたものである。

【0043】

以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

参考例1

3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と当モル量のP-フェニレンジアミンとをN, N-ジメチルアセトアミド中で重合して、18質量%濃度のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液に、ポリアミック酸100質量部に対して0.1質量部のモノステアリルリン酸エステルトリエタノールアミン塩および平均粒子径0.08 μmのコロイダルシリカ、次いでアミック酸1モルに対して0.05モルの1, 2-ジメチルイミダゾールを添加して均一に混合してポリイミド（A）の前駆体溶液組成物を得た。

【0044】

参考例2-1

2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と当モル量のP-フェニレンジアミンとをN, N-ジメチルアセトアミド中で重合して、3.0質量%濃度のポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液に、γ-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランを溶液中濃度が3質量%となる割合で添加して均一に混合して、ポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を得た。

この薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を用いて、別途常法により作製したフィルムについて測定した結晶化度は0%であった。

【0045】

参考例2-2

ポリアミック酸の濃度を5.0質量%に変えた他は参考例2-1と同様にして、ポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を得た。

【0046】

参考例2-3

芳香族ジアミンとして、P-フェニレンジアミンに代えて4, 4-ジアミノジフェニルエーテルを用いた他は参考例2-1と同様にして、ポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を得た。

この薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を用いて、別途常法により作製したフィルムについて測定した結晶化度は0%であった。

【0047】

参考例2-4

ポリアミック酸の濃度を5.0質量%に変えた他は参考例2-3と同様にして、ポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を得た。

【0048】

比較参考例1

γ-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランのみを添加した他は、参考例2-1と同様にして、塗布溶液組成物を得た。

【0049】

比較参考例2

γ -フェニルアミノプロピルトリメトキシシランを添加しなかった他は、参考例2-1と同様にして、ポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を得た。

【実施例1】

【0050】

ベースフィルム用ドープとして参考例1で得られたポリイミド（A）の前駆体溶液組成物を加熱乾燥後のフィルム厚みが35 μ mがとなるようにステンレス基板上に流延し、140°Cの熱風で連続的に乾燥を行い、基板から剥離して自己支持性フィルムを得た。この自己支持性フィルムの支持体に接した面に、ダイコーターを用いて参考例2-1で得られた薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を加熱乾燥後の厚みが0.10 μ mとなるように塗布し、後加熱炉で200°Cから575°Cに徐々に昇温して溶媒の除去し、イミド化を行って、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムについて評価した。

また、ポリイミドフィルムの薄層面と電解銅箔（35 μ m、福田金属箔粉工業社製T-8）とを接着剤（アクリル系接着剤、デュポン社製：PYRALUX-LF0100）を介して積層（180°C、20 kgf/cm²）した積層体を評価した。

ベースフィルム厚み：35 μ m

薄層厚み：0.10 μ m

引張弾性率：0.94 GPa

線膨張係数（50-200°C）： 14×10^{-6} cm/cm/

薄層塗工面：支持体面

剥離強度（支持体面）：1140 N/m

剥離面：Cu/接着剤

【実施例2】

【0051】

自己支持性フィルムの空気面（支持体に接しない面）に、薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物として、参考例2-2で得られた薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を加熱乾燥後の厚みが0.18 μ mとなるように塗布した他は実施例1と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：35 μ m

薄層厚み：0.18 μ m

線膨張係数（50-200°C）： 18×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.90 GPa

薄層塗工面：空気面

剥離強度（空気面）：1470 N/m

剥離面：Cu/接着剤

【実施例3】

【0052】

自己支持性フィルムの両面に、薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物として、参考例2-3で得られた薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を加熱乾燥後の厚みが各々0.10 μ mとなるように塗布した他は実施例1と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：35 μ m

薄層厚み：0.10 μ m

線膨張係数（50-200°C）： 15×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.95 GPa

薄層塗工面：支持体面および空気面

剥離強度（支持体面）：1140 N/m

剥離強度（空気面）：1370 N/m

剥離面：Cu／接着剤（両面とも）

前記の薄層用のポリイミド（B）について別途測定した結晶化度は0%であった。

【実施例4】

【0053】

自己支持性フィルムの空気面に、薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物として、参考例2-4で得られた薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を加熱乾燥後の厚みが各々0.18 μmとなるように塗布した他は実施例1と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：35 μm

薄層厚み：0.18 μm

線膨張係数（50-200°C）： 19×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.90 GPa

薄層塗工面：空気面

剥離強度（空気面）：1480 N/m

剥離面：Cu／接着剤

【実施例5】

【0054】

加熱乾燥後のフィルム厚みを35 μmから12.5 μmにえた他は実施例1と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：12.5 μm

薄層厚み：0.10 μm

線膨張係数（50-200°C）： 11×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.98 GPa

薄層塗工面：空気面

剥離強度（支持体面）：980 N/m

剥離面：Cu／接着剤

【実施例6】

【0055】

加熱乾燥後のフィルム厚みを35 μmから12.5 μmにえた他は実施例2と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：12.5 μm

薄層厚み：0.18 μm

線膨張係数（50-200°C）： 12×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.80 GPa

薄層塗工面：空気面

剥離強度（空気面）：900 N/m

剥離面：Cu／接着剤

【実施例7】

【0056】

加熱乾燥後のフィルム厚みを35 μmから12.5 μmにえた他は実施例3と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：12.5 μm

薄層厚み：0.10 μm

線膨張係数（50-200°C）： 10×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.88 GPa
 薄層塗工面：支持体面および空気面
 剥離強度（支持体面）：1180 N/m
 剥離強度（空気面）：1100 N/m
 剥離面：Cu／接着剤（両面とも）

【実施例8】

【0057】

加熱乾燥後のフィルム厚みを35 μmから12.5 μmにえた他は実施例4と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：12.5 μm

薄層厚み：0.18 μm

線膨張係数（50-200°C）： 13×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.98 GPa

薄層塗工面：空気面

剥離強度（空気面）：1070 N/m

剥離面：Cu／接着剤（空気面）

【0058】

比較例1

自己支持性フィルムの支持体面に、薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物に代えて比較参考例1で得られた塗布溶液組成物を塗布した他は実施例5と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：35 μm

薄層厚み：0.0 μm

線膨張係数（50-200°C）： 14×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.96 GPa

薄層塗工面：支持体面

剥離強度（支持体面）：360 N/m

剥離面：フィルム／接着剤

【0059】

比較例2

自己支持性フィルムの支持体面に、薄層用のポリイミド（B）の前駆体溶液組成物に代えて比較参考例2で得られた塗布溶液組成物であるポリイミド（B）の前駆体溶液組成物を塗布した他は実施例5と同様にして、ポリイミドフィルムおよび積層体を得た。

評価した結果を以下に示す。

ベースフィルム厚み：35 μm

薄層厚み：0.10 μm

線膨張係数（50-200°C）： 17×10^{-6} cm/cm/°C

引張弾性率：0.92 GPa

薄層塗工面：支持体面

剥離強度（支持体面）：600 N/m

剥離面：フィルム／接着剤

【実施例9】

【0060】

実施例5で得られたポリイミドフィルムを使用し、銅箔として電解銅箔（12 μm、三井金属鉱業社製NA-VLP-12）を用いた他は実施例5と同様にして積層体を得た。

積層体を評価した。

剥離強度（支持体面）：1100 N/m

剥離面：Cu／接着剤

【実施例 10】

【0061】

実施例 7 で得られたポリイミドフィルムを使用し、銅箔として電解銅箔 (12 μ m、三井金属鉱業社製 N A - V L P - 12) を用いた他は実施例 5 と同様にして積層体を得た。積層体を評価した。

剥離強度 (支持体面) : 960 N/m

剥離面: Cu/接着剤

【0062】

比較例 3

自己支持性フィルムに薄層用のポリイミド (B) の前駆体溶液組成物を塗布しないで得られたポリイミドフィルムを使用した他は実施例 9 と同様にして積層体を得た。

積層体を評価した。

剥離強度 (支持体面) : 80 N/m

剥離面: フィルム/接着剤

【書類名】要約書

【要約】

【課題】層間密着性、力学的性質に優れる金属酸化物薄膜積層ポリイミドフィルムおよび前記金属酸化物薄膜積層ポリイミドフィルムの製造方法を提供する。

【解決手段】ポリイミド前駆体溶液の自己支持性フィルム上に金属酸化物を与えるゾル溶液を塗布したゾルコーティング自己支持性フィルムを加熱、イミド化して得られる、最外層である金属酸化物薄層、中間層で金属酸化物／ポリイミドの傾斜層および残部のポリイミド層からなる金属酸化物薄膜積層ポリイミドフィルム、及び芳香族ポリイミド前駆体フィルムにゾルを塗布したゾルコーティング自己支持性フィルムを加熱、イミド化する該フィルムの製造方法。

【選択図】

なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-084836
受付番号	50400477905
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 3月23日

特願 2004-084836

出願人履歴情報

識別番号

[000000206]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

住所変更

住所

山口県宇部市大字小串1978番地の96

氏名

宇部興産株式会社